

研究課題別 事後評価結果

1. 研究課題名：水を電子源とする人工光合成システムの構築

2. 研究代表者：井上 晴夫(首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 教授)

3. 研究内容および成果：

本研究は、「水を原料(電子源、酸素源)とする人工光合成型物質変換およびエネルギー変換システム」構築へのブレークスルーを目指したものである。太陽光エネルギーの利用は、直接電気エネルギーに変換するいわゆる太陽電池の実用化が進められている。ただ、太陽光エネルギーは、その希薄性はもちろん地域性、季節性、時間帯の変動要因が大きく、よって蓄電や送電技術のブレークスルーがキーとなっている。そこで太陽光エネルギーを化学エネルギー(物質)として蓄え、必要なとき、とこで取り出して使う「人工光合成」が喫緊の課題となってきた。

人工光合成の実現は昔より人類の夢として多くの研究者が挑戦しているが、最大の問題は光により水分子から電子を取り出す(水の酸化)ことが困難な点にあった。しかし本研究者らは独自の発想により先のCREST研究において、特殊な金属錯体に可視光をあてると水分子から電子を取り出せること(1光子2電子酸化反応系)を見出した。本SORST研究はこの発見をもとに、人工光合成系を構築するための必須要因、すなわち①水分子の酸化活性向上、②二酸化炭素の還元反応の活性向上、および③電子伝達系の構築(電子リレー構築)につき、共同研究者とともに具体的な化学反応場の設計と合成に取り組んだ。共同研究者は①に関しては、宮崎大工の白上准教授、福岡工大の呉教授らと、②に関しては東工大院理の石谷教授と、③に関しては、信州大繊維の宇佐美准教授であり 本研究期間中情報交換や意見交換をしつつ、任務を担当した。

以下、主な成果をまとめる。

① 水分子活性化系

1) 光合成における1光子2電子酸化反応系の優位性の評価

研究代表者らが提唱している水の2電子酸化について、太陽光の光子束密度と光吸収の評価より、従来の4電子反応系にくらべ、光子束密度に依存しない2電子酸化系(エポキシ化合物やアルコール合成)を反応系として選ぶことはエネルギー的に優位であることが分かった。

2) 水を電子源とする光増感酸素化反応の効率化

Ruポルフィリン類を増感剤、水を電子源、酸素源とするアルケン類の酸化反応によるエポキシ化合物の合成で高い量子収率(~60%)、および高選択率(~97%)を出すに至った。またこの際に導入される酸素が水からくることも確かめられた。なお、この反応はアルケンの種類によらず、汎用性が高い。

3) 水を電子源、酸素源とするアルカン水酸化反応への展開

強い酸化剤なしで、光と水によるアルカンの水酸化反応はメタンモノオキシゲナーゼモデルとし

で注目されている。上記のRu錯体をもちいることでテトラリンの水酸化の量子収率は17%まで向上した。

4) 水を電子源とする不斉酸素化反応への展開

ポルフィリン環にビナフトル不斉置換基を導入したRu錯体を合成し、光不斉酸素化反応を検討した。その結果、スチレンのエポキシ化では不斉収率(ee=86%)で得られた。さらにアルカン等の不斉水酸化反応も起こることがわかった。

5) その他、ユビキタス元素を用いる光酸素化反応

Ru等の希少金属を用いないユビキタス元素での光酸化反応も検討し、数種類の元素が候補に挙げられた。(特許出願準備中)

② 二酸化炭素の還元反応活性化

1) 二酸化炭素光還元系触媒の開発

Fac-Re(bpy)(CO)₃Xの光触媒能がアニオン性単座配位子Xに依存して大きくかわることに注目し、Re錯体による二酸化炭素還元機構の解明に成功した。このメカニズムをもとに2種のRe錯体を混合して用いることで、量子収率~59%の高効率光還元触媒を開発した。また直鎖型Re多核錯体を合成し反応に用いたところ、錯体の末端部位が切り離され、二酸化炭素を還元したあと再結合するというユニークな挙動でターンオーバーが上昇するものが見つかった。

2) 超分子錯体光触媒の開発

太陽光を効率よく吸収するRu錯体と光還元用のRe錯体を連結した超分子を合成し、特性評価したところ、二酸化炭素の還元率が向上し、CO生成の量子収率は26%を超えた。この系を光触媒として用いると、反応溶液からCOが泡として大量に生成する。

3) ギ酸を選択的に生成するRu多核錯体触媒の開発

電気化学的に二酸化炭素を還元することで知られているRu錯体をメインの触媒に、Ruジイミン系の錯体と組み合わせた多核錯体の光触媒特性を検討したところ、この系では二酸化炭素を選択的にギ酸に還元し、ターンオーバーも700を超えるものも出てきた。水の酸化系と組あわせる方法としてヒントが得られた。

③ 電子リレー構築系

1) 酸化系へのn型半導体の導入

水を試薬とするアルケン等の光酸化反応系に、従来の犠牲試薬を使わずn型半導体を酸化側電極に組み込み、可視光照射を行なう人工光合成型太陽電池を作成した。可視光照射の結果、光電流とともに酸化極での酸素化反応のファラデー効率も70~90%(酸素化生成物)に達し、電力とともに化学品の生産ができる新規太陽電池となった。

2) 二酸化炭素還元系へのp型半導体の導入

可視光による二酸化炭素還元能のある新規ポルフィリン/Re連結錯体をp型半導体上に吸着さ

せた。この系に可視光照射をしたところ照射後30ps以内にp型半導体より増感剤に電子が流れた。このことより人工光合成の足がかりが出来たことになる。

3) 電子リレーの構築

以上③1)2)の知見より、酸化系・還元系を組み合わせるためにp型とn型の半導体微粒子の接合にとりかかり、等電点や液性変化を利用した選択的接合を可能にした。また実証実験のための人工光合成パネルを作成した。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

期間中の外部発表、特許等の実績を示す。

発表論文:(邦文)4件/(英文)87件

口頭発表:(国内)194件/(海外)53件

特許出願:(国内)22件/(外国)2件

本研究課題は、水を電子源として人工光合成システムを構築するものである。そのためには「水から電子を引き抜く酸化反応系」と「二酸化炭素から酸素を引き抜く還元系」およびそれらを連結して「電子が全体をスムーズに移動する形」が不可欠である。その観点で成果をみると、水の酸化系では、ポルフィリンを増感剤として1光子2電子酸化によるエポキシ化合物やアルコール類の合成は独創的な着眼点があり評価できる。また二酸化炭素の還元系は錯体の組み合わせや反応機構の解明さらには量子収率の高さなどだけでも国内外の研究と比較して突出した成果であり、これらの反応系はそれだけでも(太陽光を意識しなくとも)通用できるレベルである。ただし、本研究の課題である電子リレーシステムの構築に関しては、p型-n型半導体微粒子のヘテロ接合がやっと出来た段階であり、現実的なものにするにはさらなる時間が必要だと思われる。中間評価において指摘のあった固体物性系の研究者も交えた研究活動がすくなくあったのがその一因と考えられる。

4-2. 成果の科学技術への貢献

人工光合成とは植物が太陽光を受けて行なっている作用を、人工的に模すものであり、世界中で多くの研究者が挑戦しているが、今のところ成功には至っていない。そこで光による二酸化炭素の還元代わりに、水から得た電子を水の還元剤として利用し、水素を生成させる試みが主に無機系の光触媒としてかなり実用に近づいた。井上教授の試みは、この水から得た電子を二酸化炭素の還元にもっていかうとするもので、それ自体難度の高い研究であることは言をまたない。ただし、現在アメリカを先頭に太陽光エネルギーの利用に関する大規模プロジェクトが展開しその方向はソーラーフューエルの生産を目指している。井上教授の研究はまさにこの方向を先導

しているものであり、世界中から熱い視線を浴びている。その意味で SORST 研究は終了しても、この分野に挑戦する若手研究者の育成が必須で、とくに4-1でもふれた電子リレーの構築に関しては、固体物性の領域において新しい概念形成が求められる。このように、本研究は未解決課題は多いが、未来への一里塚を提示した意義は大きい。

4-3. その他特記事項(受賞等)

井上教授は平成 21 年度より、JST さきがけ「光エネルギーと物質変換」領域の研究総括として若手研究者を指導中